Ueber das Diisobutylharnstoffchlorid und einige Derivate desselben.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

ZUGLEICH MIT DEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM

22. Juni 1891

VON

H. Fabricius

aus Wilhelmssee.

Opponenten:

Hr. **Dr. Thilo.**
Hr. **cand. phil. Landau.**
Hr. **cand. med. Maiselis.**

BERLIN 1891.

Buchdruckerei von C. Berg, Alte Jacobstrasse 35.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Unter den Säureamiden nehmen diejenigen der hypothetischen Kohlensäure sowohl hinsichtlich ihrer Wichtigkeit für die Entwickelung der organischen Chemie als auch des Interesses wegen, das die ausserordentlich grosse Zahl ihrer Derivate an sich bietet, eine hervorragende Stelle ein. Durch Einfügen des Ammoniakrestes an die Stelle einer Hydroxylgruppe gelangt man zu einem ebenfalls frei nicht existirenden Körper, der Carbaminsäure, deren Derivate wieder eine umfangreiche Klasse von Körpern bilden.

Von den Abkömmlingen der Carbaminsäure interessiren uns hier nur die Chloride, die gut characterisirte Verbindungen von meist grosser Reactionsfähigkeit bilden und besonders durch ihre Einwirkung auf Ammoniak, primäre und sekundäre Amine der aromatischen und aliphatischen Reihe zur Bedeutung gelangt sind.

Der einfachste Vertreter dieser Reactionsprodukte ist der Harnstoff oder das Carbamid, jener historisch wichtige Körper, mit dessen Darstellung eine neue Epoche der organischen Chemie begann.

Von grosser Bedeutung sind die genannten Chloride ferner durch ihre Einwirkung auf Kohlenwasserstoffe und Phenole, wie aus den Arbeiten Gattermanns[1]) hervorgeht.

Die erste Angabe, die sich in der Literatur über Carbaminsäurechloride oder Harnstoffchloride findet, besteht in einer Arbeit von Habich und Limpricht, welche eine Verbindung:

$$C_2 H_5 N CO H Cl$$

unter dem Namen eines salzsauren Cyanaethers beschrieben.

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. 244. 29.

Dieser Körper, der durch Einwirkung von Salzsäure auf Diaethylharnstoff nach der Gleichung entstanden:

$$CO\begin{cases} NH\,C_2H_5 \\ NH\,C_2H_5 \end{cases} + 2H\,Cl =$$
$$C_2H_5\,N\,CO.\,H\,Cl + C_2H_5\,NH_2\,H\,Cl$$

ist jedoch auf Grund einer Arbeit von Gattermann[1]), welcher denselben Körper als Reaktionsprodukt von Phosgen und salzsaurem Aethylamin erhielt, als monoaethylirtes Harnstoffchlorid von der Formel:

$$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,C_2H_5 \end{cases}$$

aufzufassen.

Genauere Kenntnis der Harnstoffchloride verdanken wir indess erst den umfangreichen Arbeiten Michlers[2]), welcher zuerst durch Einwirkung von Diaethylamin auf Phosgen ein sekundäres Harnstoffchlorid erhalten hatte und im Anschluss hieran auch noch andere sekundäre Amine auf ihr Verhalten gegen Chlorkohlenoxyd untersuchte. Die so erhaltenen Körper waren ebenfalls Harnstoffchloride, die sich gleich dem Diaethylharnstoffchlorid mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen der aromatischen und aliphatischen Reihe unter Bildung von di- tri- und tetrasubstituirten Harnstoffen umsetzten.

So erhielt Michler[3]) z. B. aus dem Diphenylharnstoffchlorid folgende Harnstoffe:

1. $CO\begin{cases} Cl \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + 2\,NH_3 = CO\begin{cases} NH_2\,^*) \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + NH_3\,H\,Cl$

---

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. 244. 29.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. VIII. 1664.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. IX, 396.

*) 1. Die Verschiedenheit dieses Körpers von dem isomeren $CO\begin{cases} NH(C_6H_5) \\ NH(C_6H_5) \end{cases}$ wurde bei der Destillation mit festem Kalihydrat

$$2.\ CO\begin{cases} Cl \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$CO\begin{cases} NH(C_6H_5) \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + C_6H_5NH_2\,HCl$$

$$3.\ CO\begin{cases} Cl \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + 2\,C_6H_4CH_3NH_2 =$$

$$CO\begin{cases} NH(C_6H_4CH_3) \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + C_6H_4CH_3NH_2\,HCl$$

$$4.\ CO\begin{cases} Cl \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + 2\,NH(C_6H_5)_2 =$$

$$CO\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + (C_6H_5)_2NH\,HCl$$

Durch Einwirkung von Dimethylamin auf Phosgen entstand das Dimethylharnstoffchlorid:[1])

---

leicht erkannt. Die Spaltungsprodukte bestanden aus Ammoniak, Diphenylamin und Kohlensäure:

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>O = NH_3 + NH(C_6H_5)_2 + CO_2$$

Der symmetrische Harnstoff zerfällt dagegen in Anilin und Kohlensäure:

$$CO\begin{cases} NH(C_6H_5) \\ NH(C_6H_5) \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>O = 2\,C_6H_5NH_2 + CO_2$$

2. Bei der Destillation mit festem Kalihydrat spaltet sich der Körper in Anilin, Diphenylamin und Kohlensäure.

4) Bemerkenswerth ist die Umsetzung dieses Harnstoffes mit Anilin:

$$CO\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + C_6H_5NH_2 = CO\begin{cases} NH\,C_6H_5)_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} + NH(C_6H_5)_2$$

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XII. 1165.

$$CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2\,NH\,(C\,H_3)_2 =$$

$$CO\begin{cases}Cl\\N\,(CH_3)_2\end{cases} + (CH_3)_2\,NH\,H\,Cl$$

Dieser sehr reaktionsfähige Körper bildete mit Anilin den Phenyldimethylharnstoff

$$CO\begin{cases}NH\,(C_6\,H_5)\\N\,(C\,H_3)_2\end{cases}$$

und mit Dimethylamin den Tetramethylharnstoff

$$CO\begin{cases}N\,(C\,H_3)_2\\N\,(C\,H_3)_2\end{cases}$$

Auch die sowohl der fetten als auch der aromatischen Reihe angehörenden Amine, das Methyl- und Aethylanilin setzten sich mit Phosgen zu Harnstoffchloriden um.

$$CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2\,C_6\,H_5\,NH\,CH_3 =$$

$$CO\begin{cases}Cl\\N\,C_6\,H_5\,C\,H_3\end{cases} + C_6\,H_5\,NH\,CH_3\,H\,Cl$$

Auch diese Chloride gaben mit Ammoniak, Anilin und Aethylanilin substituirte Harnstoffe. Bemerkenswerth ist jedoch die Thatsache, dass Michler durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylmethylharnstoffchlorid nicht den unsymmetrischen Phenylmethylharnstoff,

$$CO\begin{cases}NH_2\\N\,C_6\,H_5\,CH_3\end{cases}$$

sondern den Diphenyldimethylharnstoff[1]) erhielt. Diese eigenthümliche Umsetzung kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass der gesuchte, unsymmetrische Harnstoff zwar

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XII. 1166.

intermediär entstanden, jedoch durch freies Ammoniak in Diphenyldimethylharnstoff umgesetzt ist:

$$CO\begin{cases}NH_2\\ N\,C_6H_5\,CH_3\end{cases} + NH_3 =$$

$$CO\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + C_6H_5\,NH\,CH_3$$

Das Methylanilin wirkt nun unter Bildung von Diphenyldimethylharnstoff auf das Harnstoffchlorid ein:

$$CO\begin{cases}Cl\\ N\,C_6H_5\,CH_3\end{cases} + C_6H_5\,NH\,CH_3 =$$

$$CO\begin{cases}N\,C_6H_5\,CH_3\\ N\,C_6H_5\,CH_3\end{cases} + H\,Cl$$

Die Annnahme, dass der unsymmetrische Harnstoff intermediär entstanden, wird durch eine Arbeit von E. Henschel begründet,[1]) dem es gelang, diesen Körper durch Einwirkung von Phenylmethylharnstoffchlorid auf Ammoniak unter Innehaltung gewisser Bedingungen darzustellen.

Die von Michler erhaltenen Harnstoffchloride waren sämmtlich durch Einwirkung secundärer Amine auf Phosgen dargestellt worden.

Ein wesentlich anderes Verhalten gegen Phosgen zeigen die primären Amine der aromatischen Reihe. Anstatt zu Harnstoffchloriden führen hier die Umsetzungen zu Cyanaten, die allerdings befähigt sind, unter Salzsäureaufnahme in Harnstoffchloride überzugehen:[2])

$$CO\begin{cases}Cl\\ Cl\end{cases} + 3\,R\,NH_2 = CO\,NR + 2\,R\,NH_2\,H\,Cl$$

$$CO\,NR + H\,Cl = CO\begin{cases}Cl\\ NH\,R\end{cases}$$

[1]) Inaug. Dissert. Berlin 1888.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 1284.

Jedoch ist diese Umsetzung keine vollständige, und das Reactionsproduct so wenig beständig, dass ein homogener und deshalb analysirbarer Körper bei dieser additionellen Vereinigung nicht erhalten wird.

Ebenso wie die primären Amine der aromatischen Reihe wirken ihre salzsauren Salze auf Phosgen ein. So wies Hentschel[1]) nach, dass durch Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Phosgen Phenylcyanat entsteht, das so dargestellte Cyanat hatte die Eigenthümlichkeit, zu erstarren und erst nach Destillation, die unter Abspaltung grosser Mengen Salzsäure erfolgt war, flüssig zu bleiben. Wegen der Fähigkeit, durch Vereinigung mit Salzsäure einen festen Körper zu bilden, schreibt ihm Hentschel schwach basische Eigenschaften zu und betrachtet diese Verbindung als salzsaures Phenylcyanat.

$$CO\,N\,C_6\,H_5\,H\,Cl$$

Leuckart wies jedoch nach, dass diese Constitution sehr wenig wahrscheinlich, weil sie eine Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe nicht erklärlich erscheinen lässt. Leuckart hatte beobachtet, dass sich Phenylcyanat mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid additionell zu Benzanilid vereinigt.

$$C_6\,H_5\,N\,CO + C_6\,H_6 = C_6\,H_5\,NH\,CO\,C_6\,H_5$$

Diese Reaction, die nicht ohne Mitwirkung von Aluminiumchlorid vor sich geht, erklärt sich nur durch die Annahme, dass durch Vereinigung der vom Aluminiumchlorid abgespaltenen Salzsäure mit Phenylcyanat als Zwischenproduct das Monophenylharnstoffchlorid entsteht,

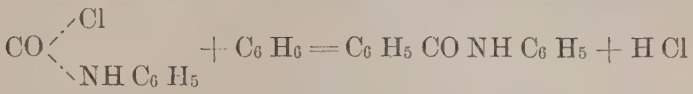
$$CO\,N\,C_6\,H_5 + H\,Cl$$

$$CO\begin{cases} Cl \\ NH\,(C_6\,H_5) \end{cases}$$

welches als Säurechlorid befähigt ist, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen im

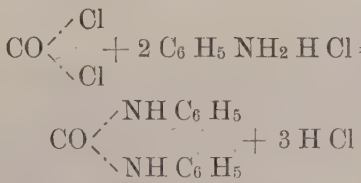
[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII. 1284.

Sinne der Friedel- und Crafts'schen Reaction in Verbindung zu treten und sich mit Benzol zu Benzanilid umzusetzen:

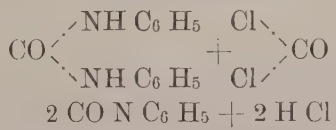


Die Ansicht Leuckarts wird ferner durch die Thatsache gestützt, dass der in vorstehender Gleichung dargestellte Prozess eine den Harnstoffchloriden charakteristische Reaktion veranschaulicht, die in neuester Zeit mehrfach zur Darstellung substituirter Benzamide und ihrer höheren Homologen benutzt worden ist.

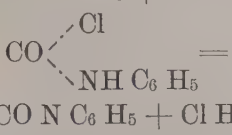
Bei der Einwirkung von Phosgen auf salzsaures Anilin entsteht als intermediäres Produkt ein symmetrischer Harnstoff:



Derselbe zerfällt unter der Einwirkung eines Moleküls Phosgen in Phenylcyanat und Salzsäure:

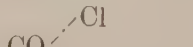


Beide vereinigen sich, wie schon gesagt, zu Harnstoffchlorid, das bei der Destillation wieder in Phenylcyanat und Salzsäure zerfällt:



In ihrem Verhalten gegen Phosgen unterscheiden sich die primären Amine der aliphatischen sichtlich von denen der aromatischen Reihe.

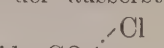
Als Gattermann[1]) Methyl- und Aethylamin auf Phosgen einwirken liess, erhielt er anstatt der erwarteten Cyanate die entsprechenden Harnstoffchloride:



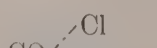
und

Wenn diese Körper auch nicht von der Beständigkeit der sekundären Harnstoffchloride sind, so bilden sie doch im Gegensatz zu den primären Harnstoffchloriden der Benzolreihe isolirbare Verbindungen. Beim Destilliren dieser monoalkylirten Harnstoffchloride tritt eine Dissociation in Salzsäure und Cyanat ein, die sich aber beim Erkalten wieder zu Harnstoffchlorid vereinigen.

Durch dieses Verhalten beim Destilliren unterscheiden sich die primären Harnstoffchloride der fetten Reihe sowohl von den primären aromatischen, welche eine dauernde Zersetzung erfahren, als auch von den sekundären Harnstoffchloriden, welche sich mit Ausnahme des Benzylphenylharnstoffchlorides ohne Zersetzung fraktioniren lassen.

Da die Constitution der äusserst reaktionsfähigen monoalkylirten Harnstoffchloride  nicht erwiesen war, so unternahm Gattermann eine eingehende Untersuchung, deren Resultate angesichts der grossen Zahl verschiedenster Reaktionen die Constitution dieser Körper ausser Frage stellten.

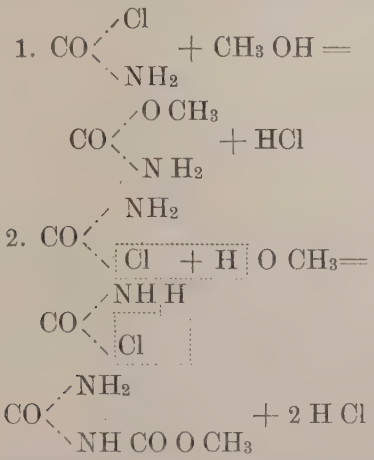
Ausser dem bereits erwähnten Methyl- und Aethylharnstoffchlorid stellte Gattermann das Harnstoffchlorid in seiner Grundform dar:



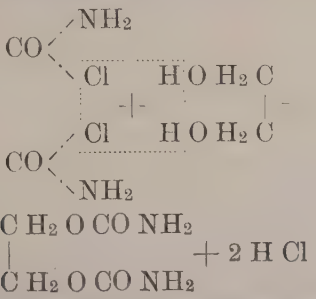
und brachte hierauf zuerst eine Reihe von Alkoholen zur

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 244, 29.

Einwirkung. Die Reaktionsprodukte bestanden je nach dem Mengenverhältniss entweder aus Urethanen oder Allophanaten:



Bei der Umsetzung zwischen Harnstoffchlorid und Aethylenchlorhydrin, Aethylenalkohol, Glycerin, Phenol u. a. m. entstanden die entsprechenden Carbamate:



Thymol und Thiophenol im Ueberschuss ergaben Allophanate.

Bemerkenswerth ist ferner die Einwirkung des Harnstoffchlorids auf Salicylaldehyd; die Umsetzung führte zur Bildung von Disalicylaldehyd, welcher schon früher durch Einwirkung von Säurechloriden, z. B. Acetylchlorid erhalten war. Das Harnstoffchlorid erwies sich also hinsichtlich seines Verhaltens gegen Salicylaldehyd als echtes Säurechlorid.

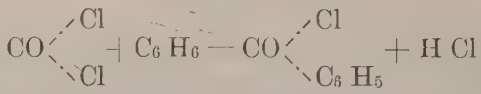
Auch durch die Umsetzung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen trat der Charakter eines Säurechlorides zu Tage;

so ergaben sich aus Benzol, Tuluol, Cumol, Xylol u. a. m. die entsprechenden Säureamide, die sämmtlich verseifbar waren.

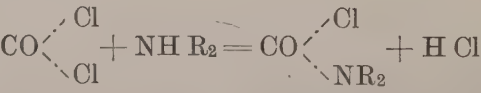
Abgesehen von dem eigentlichen Zweck sind diese Reaktionen noch deshalb von Interesse, weil sie zu einer neuen Synthese von Säuren führten.

Das Verhalten gegen Phenolaether war analog dem gegen die soeben besprochenen Kohlenwasserstoffe. Es entstanden die entsprechenden Amide, die sich bis auf wenige Ausnahmen ebenfalls verseifen liessen.

Die Harnstoffchloride zeigen hinsichtlich ihrer Entstehung und ihrer Einwirkung auf Amine und Benzol eine vollkommene Analogie mit dem Benzoylchlorid. Lässt man Phosgen derartig auf Benzol einwirken,[1]) dass ein Chloratom des Phosgens durch die Phenylgruppe ersetzt wird, so erhält man Benzoylchlorid:

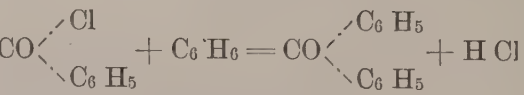


In gleicher Weise setzt sich Phosgen mit Aminen zu Harnstoffchloriden um:



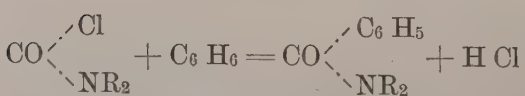
Beide Körper, welche in analoger Weise entstanden, zeigen auch das gleiche Verhalten gegen Amine und Benzol.

So ergiebt:

1. 

Benzophenon

und



subst. Benzamid.

[1]) Friedel und Crafts.

2. $CO\langle^{Cl}_{C_6H_5} + NH_3 = CO\langle^{NH_2}_{C_6H_5} + HCl$

Benzamid

und

$CO\langle^{Cl}_{NR_2} + NH_3 = CO\langle^{NH_2}_{NR_2} + HCl$

subst. Harnstoff.

Die Arbeiten von Michler und Gattermann hatten zur Folge, dass fast alle bekannten Amine auf Harnstoffchloride zur Einwirkung gebracht und Harnstoffe von jeder nur denkbaren Form gewonnen wurden. Je nachdem im Carbamid ein, zwei, drei oder vier Wasserstoffatome durch einwerthige Gruppen ersetzt sind, unterscheiden wir zwischen mono-, di-, tri- und tetrasubstituirten Harnstoffen und erhalten so die nachstehenden Formen:

I. Monosubstituirte:

a. $CO\langle^{NHR}_{NH_2}$

II. Disubstituirte:

1. Mit gleichen Gruppen:

a. $CO\langle^{NHR}_{NHR}$ b. $CO\langle^{NRR}_{NH_2}$

2. Mit ungleichen Gruppen:

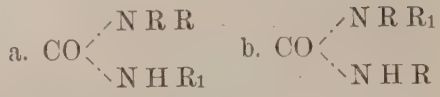
a. $CO\langle^{NHR_1}_{NHR}$ b. $CO\langle^{NRR_1}_{NH_2}$

III. Trisubstituirte:

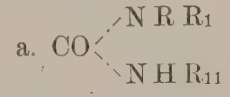
1. Mit gleichen Gruppen:

a. $CO\langle^{NRR}_{NHR}$

2. Mit zwei gleichen Gruppen:

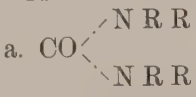


3. Mit ungleichen Gruppen:

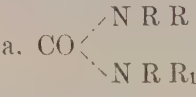


IV. Tetrasubstituirte:

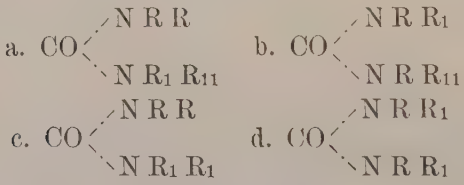
1. Mit gleichen Gruppen:



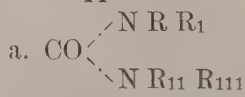
2. Mit drei gleichen Gruppen:

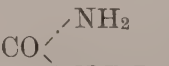


3. Mit zwei gleichen Gruppen:



4. Mit ungleichen Gruppen:



Von den hier angeführten Typen findet sich in der Literatur eine grosse Zahl von Repräsentanten. Es ist dabei zu bemerken, dass es zuerst Ed. Hentschel[1]) gelungen ist, einen Harnstoff von der Formel  in dem unsymmetrischen Phenylmethylharnstoff darzustellen.

[1]) Inaug.-Dissert. Berlin 1888.

In nachstehender Arbeit war ich bestrebt, durch die Darstellung des Diisobutylharnstoffchlorids und einer Reihe hieraus gewonnener Harnstoffe einen Beitrag zur Kenntnis der Harnstoffchloride und Harnstoffe zu liefern und ich hoffe, dass besonders zwei Versuche, von denen analoge mit Harnstoffchloriden bis jetzt nicht unternommen wurden, einiges Interesse beanspruchen werden. So habe ich gezeigt, dass unter gewissen Bedingungen auch Säureamide in der Weise der Amine auf Harnstoffchloride reagiren und dass man durch Herausnehmen des Chloratoms aus dem Molekül des Harnstoffchlorids zu einem substituirten Oxamid gelangt.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung von Diisobutylharnstoffchlorid wurden zu einer Lösung von 50 Gr. Diisobutylamin in einer gleichen Menge Benzol unter Abkühlung 100 Gr. einer 20% Lösung von Phosgen in Toluol langsam zugesetzt. Trotz der Abkühlung ging die Umsetzung mit einer gewissen Heftigkeit vor sich; es bildete sich sogleich ein fester weisser Körper in solcher Menge, dass die Reaktionsprodukte nach Beendigung des Prozesses einen weissen Krystallbrei darstellten. Nach 12stündigem Stehen in einer gut verschlossenen Flasche trennte ich durch Filtration auf dem Luftpumpenfilter die Flüssigkeit von den Krystallen, die durch ihr Verhalten gegen Natronhydrat und Salzsäure leicht als salzsaures Diisobutylamin erkannt wurden. Nachdem dasselbe mit Aether gewaschen, wurde das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung von Aether und Benzol erwärmt. Beim Erkalten schied sich noch salzsaures Diisobutylamin ab, dieses wurde abfiltrirt, und das Filtrat der Destillation unterworfen. Bis 130° C. ging Toluol über, dann stieg das Thermometer schnell auf 200°, und es destillirte zwischen 205 und 225° der ganze Inhalt des Kolbens bis auf einen geringen theerigen Rückstand. Nach dem Erkalten des Destillates schied sich wieder salzsaures Diisobutylamin ab; die Flüssigkeit wurde von den Krystallen gesondert und aufs Neue fraktionirt, die Temperaturgrenzen, in denen sie destillirte, waren enger und das Destillat heller geworden, indessen hatte sich nach 12stündigem Stehen wieder salzsaures Diisobutylamin abgeschieden. Nach dreimaligem Filtriren und Rektificiren blieb das Destillat in einer gut verschlossenen Flasche längere

Zeit klar, es war hellgelb und destillirte zwischen 216 und 218° C. Nach längerem Aufbewahren und nach Berührung mit der Luft begann wieder die Ausscheidung von allerdings nur unbedeutenden Mengen salzsauren Diisobutylamins.

Es war beobachtet worden, dass eine kleine Menge Harnstoffchlorid, die während der Nacht stehen geblieben, zum grossen Teil in salzsaures Diisobutylamin verwandelt war, während das in einer verschlossenen Flasche aufbewahrte Chlorid keine merkliche Veränderung zeigte.

Die Ursache der Bildung des salzsauren Salzes scheint also in der Reaktionsfähigkeit des Harnstoffchlorids und im Wassergehalt der Luft zu liegen. Es tritt eine Zersetzung nach folgender Gleichung ein:

$$CO\begin{cases} Cl \\ N\,(C_4\,H_9)_2 \end{cases} + H_2\,O = CO_2 + (C_4\,H_9)_2\,NH.\,H\,Cl$$

Bevor die Substanz zur Analyse verwandt, wurde sie nochmals schnell filtrirt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

Aus 0,2534 Gr. Substanz erhielt ich
0,5228 Gr. Kohlensäure und
0,2154 Gr. Wasser.

0,2462 Gr. Substanz lieferten bei 21° C. und 754,5 mm. Druck
16,5 cbcm. Stickstoff.

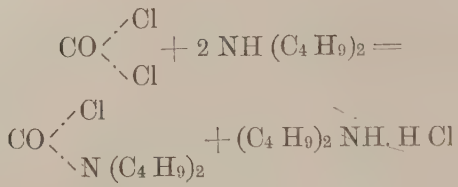
Eine Chlorbestimmung wurde nach Carius im Einschliessrohr ausgeführt. Dieselbe ergab aus 0,214 Gr. Substanz 0,1579 Gr. Chlorsilber.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf die Formel $C_9\,H_{18}\,NO\,Cl$ d. h. auf das Diisobutylharnstoffchlorid:

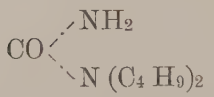
$$CO\begin{cases} Cl \\ N\,(C_4\,H_9)_2 \end{cases}$$

Gefunden:	Berechnet:
C = 56,26%	C_9 = 56,39%
H = 9,44%	H_{18} = 9,4%
N = 7,57%	N = 7,31%
Cl = 18,25%	Cl = 18,55%

Die Umsetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Diisobutylharnstoff.



5 Gr. Diisobutylharnstoffchlorid wurden mit der zweifach molekularen Menge einer 10% alkoholischen Lösung von Ammoniak im Einschlussrohr eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Der Rohrinhalt war nach dem Erkalten mit Salmiakkrystallen durchsetzt. Die von letzteren abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdampfen des Alkohols ein gelbes, chlorhaltiges Oel, das durch Waschen chlorfrei erhalten wurde. Das Oel siedet bei etwa 250° C. und erstarrt im Vacuum zu einer weissen Krystallmasse. Da der Körper nicht aus Lösungsmitteln krystallisirt erhalten werden konnte[1]), so musste ich mich darauf beschränken, die Krystalle durch Abpressen zu reinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 48° C.

Die Analysen ergaben indessen ein von dem für den Harnstoff theoretisch berechneten Gehalt völlig abweichendes Resultat:

0,2374 Gr. Substanz lieferten
0,6215 Gr. Kohlensäure und
0,267 Gr. Wasser.

0,1652 Gr. Substanz erzeugten bei 23° C. und 762 mm. Druck 15 cbcm. Stickstoff.

---

[1]) Die Krystallisation beginnt erst, wenn das Lösungsmittel verdunstet ist.

Gefunden:	Berechnet für $CO\langle^{NH_2}_{N(C_4H_9)_2}$
C = 71,4%	C_9 = 62,8%
H = 12,5%	H_{20} = 11,6%
N = 10,3%	N_2 = 16,28%

Die erhaltenen Zahlen stimmen indessen auf den Tetraisobutylharnstoff

$$CO\langle^{N(C_4H_9)_2}_{N(C_4H_9)_2}$$

von der Zusammensetzung:

C_{17} = 71,83%
H_{36} = 12,67%
N_2 = 9,86%

Offenbar hatte sich der gesuchte Harnstoff nur als Zwischenprodukt gebildet und war durch noch unzersetztes Ammoniak in Tetraisobutylharnstoff verwandelt worden, wie es folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

1. $CO\langle^{Cl}_{N(C_4H_9)_2} + 2\,NH_3 =$

$CO\langle^{NH_2}_{N(C_4H_9)_2} + NH_3\,H\,Cl$

2. $CO\langle^{NH_2}_{N(C_4H_9)_2} + NH_3 =$

$CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + NH(C_4H_9)_2$

3. $CO\langle^{Cl}_{N(C_4H_9)_2} + NH(C_4H_9)_2 =$

$CO\langle^{N(C_4H_9)_2}_{N(C_4H_9)_2} + H\,Cl$

Diese Umsetzung ist um so weniger auffallend, als Michler[1]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Phenylmethylharnstoffchlorid ähnliche Erfahrungen machte.

Da Henschel[1]) indess nachgewiesen, dass sich unter gewissen Bedingungen der von Michler gesuchte unsymmetrische Phenylmethylharnstoff sehr wohl gewinnen lässt, so wiederholte ich mit dem Diisobutylharnstoffchlorid den Versuch Henschels, versetzte also eine alkoholische Lösung von einem Molekül Diisobutylharnstoffchlorid mit einer wenig concentrirten Lösung von zwei Molekülen Ammoniak und liess die Reaktionsmasse nach Zusatz von etwas Zinkstaub einen Tag stehen, filtrirte dann den ausgeschiedenen Salmiak mit dem Zinkstaub ab und neutralisirte die Lösung mit Salzsäure. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein gelbes, chlorhaltiges Oel zurück, das weder im Vacuum krystallisirte, noch durch Waschen mit Wasser chlorfrei erhalten werden konnte. Bei dem Versuch, die chlorhaltigen Beimengungen durch Fraktioniren abzuscheiden, zeigte das Thermometer keinen bestimmten Siedepunkt an; es stieg während des Destillirens fast gleichmässig von 130 auf 230° C. Das Destillat war in verschiedenen Gläschen aufgefangen, der höher siedende Theil desselben war trübe und chlorhaltig, während sich in dem zuerst übergegangenen Diisobutylamin deutlich bemerkbar machte. Es waren also ohne Zweifel Zersetzungen beim Fraktioniren vor sich gegangen. Diese aufzuklären und die einzelnen Destillate weiter zu reinigen, war wegen der geringen Ausbeute nicht durchführbar.

Bevor ich aufs Neue Harnstoffchlorid auf Ammoniak zur Darstellung von Diisobutylharnstoff wirken liess, versuchte ich auf anderem Wege zu diesem Körper und zur Kenntniss seiner Eigenschaften zu gelangen. Zu diesem Zweck liess ich gleiche Moleküle salzsaures Diisobutylamin und Kaliumcyanat in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken. Es trat eine Trübung ein, und bald

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XII. 1166.
[1]) Henschel, Inaug.-Dissert. Berlin 1888.

schied sich ein Oel ab, das nach dem Erkalten in Aether gelöst und mit Wasser gewaschen wurde. Der nach Verdunsten des Aethers erhaltene Rückstand stellte ein hellgelbes Oel dar, das, nachdem es noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, im Luftpumpenexsikkator zu einer weissen strahligen Krystallmasse erstarrte.

Der Körper ist löslich in Benzol, Ligroin, Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 45° C.

Da dieser Körper ebenso wie der Tetraisobutylharnstoff nicht aus Lösungsmitteln krystallisirte, musste er durch Abpressen gereinigt werden. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1835 Gr. Substanz gaben bei 20° C. und 762 mm. Druck 26,5 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_9 H_{20} N_2 O$
$N = 16,6\%$	$N_2 = 16,28\%$

Die Umsetzung hat sich nach folgender Gleichung vollzogen:

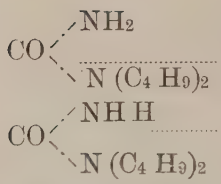
$$CO\,N\,K + (C_4 H_9)_2\,NH.\,H\,Cl = CO\begin{<}{NH_2}{N\,(C_4 H_9)_2} + K\,Cl$$

Um den Grad der Beständigkeit dieses Körpers kennen zu lernen, wurde der Harnstoff fraktionirt. Bei 135° C. begann eine wasserhelle Flüssigkeit überzudestilliren, und bei 160° C. war die Destillation beendet. Der Kolbeninhalt, welcher aus einem festen weissen Körper und etwas Oel bestand, wurde mit Aether herausgespült, und der darin unlösliche feste Körper aus warmem Wasser umkrystallisirt.

Das Destillat, welches intensiv den Geruch von Diisobutylamin zeigte, wurde fraktionirt und siedete zwischen 136 und 138° C., ausserdem bildete es ein salzsaures Salz. Es war also reines Diisobutylamin, das sich bei der Zersetzung des Harnstoffes abgespalten hatte.

Von dem anderen Spaltungs-Produkt, dem festen Körper wurde eine Kohlenwasserstoff- und eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Ich glaubte, durch Abspaltung von einem Molekül Diisobutylamin aus zwei Molekülen Harnstoff ein Diisobutylbiuret erhalten zu haben:



Indessen ergaben die Analysen, dass ein Biuret nicht entstanden sei.

Ich erhielt aus

0,195 Gr. Substanz
0,1982 „ Kohlensäure und
0,046 „ Wasser.

0,148 Gr. Substanz lieferten bei 25° C. und 752 mm. Druck 41,5 cbcm. Stickstoff.

Es wurden gefunden:

C = 27,7 %
H = 2,6 %
N = 32,75 %

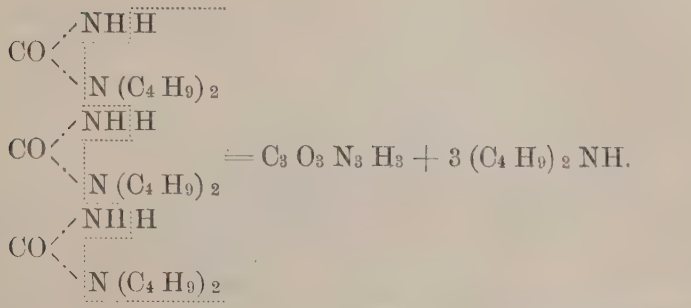
Bei dem grossen Sauerstoffgehalt (36,95 %) und dem geringeren Stickstoffgehalt konnte es sich nicht um ein Biuret handeln, wohl aber lag dadurch die Annahme nahe, dass Cyanursäure entstanden sei.

Diese erfordert:

C_3 = 27,9 %
H_3 = 2,3 %
N_3 = 32;55 %

Um die Identität zwischen Cyanursäure und dem erhaltenen Körper noch weiter nachzuweisen, wurde letzterer in Lösung mit verdünntem Ammoniak und schwefelsaurem Kupfer versetzt. Zur Vergleichung wurde dieselbe Reaktion mit käuflicher Cyanursäure gemacht. Beide Reaktionen verliefen gleichmässig: Es entstand ein violetter Niederschlag.

Die Spaltung des Harnstoffes wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



$$= C_3\,O_3\,N_3\,H_3 + 3\,(C_4\,H_9)_2\,NH.$$

Bei einem neuen Versuch, durch Einwirkung von Ammoniak auf Harnstoffchlorid den unsymmetrischen Harnstoff zu erhalten, wurden 10 Gr. Diisobutylharnstoffchlorid mit der berechneten Menge 10% alkoholischen Ammoniaks auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols mässig erwärmt. Nachdem das zurückgebliebene Oel mit Aether aufgenommen und vom Salmiak durch Filtriren getrennt war, wurde die ätherische Lösung durch Schütteln mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gereinigt. Das nach Verdunsten des Aethers erhaltene gelbe Oel war chlorhaltig, doch liess sich durch nochmaliges Einwirken von etwas alkoholischem Ammoniak und durch weiteres Behandeln in der soeben angegebenen Weise ein chlorfreies Product gewinnen, dass im Vacuum zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Auf porösem Thon getrocknet, schmolzen die Krystalle zwischen 43 und 45° C., sie sind löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol, sind jedoch aus diesen Lösungsmitteln nicht umzukrystallisiren.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

Aus 0,2649 Gr. Substanz erhielt ich bei 21,5° C. und 764 mm Druck 33 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $CO\langle^{NH_2}_{N(C_4H_9)_2}$
$N = 14{,}3\%$	$N_2 = 16{,}2\%$

Bei der grossen Neigung des Diisobutylharnstoffchlorids mit Ammoniak Tetraisobutylharnstoff zu bilden, liegt die Annahme nahe, dass sich neben dem unsymmetrischen Diiso-

butylharnstoff auch der Tetraisobutylharnstoff gebildet, und dass durch die Beimengung dieses Körpers, der nur 9,86% Stickstoff enthält, das Resultat der Analyse beeinflusst wurde; und in der That liess sich Diisobutylharnstoff beim Fraktioniren durch die bereits erwähnten Spaltungsprodukte nachweisen.

Rein konnte der Diisobutylharnstoff nur durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Diisobutylamin erhalten werden.

Auf den Tetraisobutylharnstoff werde ich später noch einmal zurückkommen.

Diisobutylphenylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,(C_6\,H_5) \\ N\,(C_4\,H_9)_2 \end{cases}$$

5 Gr. Harnstoffchlorid wurden mit 4,8 Gr. Anilin auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Oel änderte dabei seine Farbe und nahm einen anderen Geruch an. Bei diesen Anzeichen einer eingetretenen Umsetzung wurde mit dem Erwärmen aufgehört. Beim Erkalten erstarrte das Oel zu einem ziemlich festen Krystallbrei. Um das den Krystallen anhaftende braune Oel zu entfernen, wurde die Masse auf eine poröse Thonplatte gestrichen, und die darauf zurückgebliebenen gelben Krystalle in Alkohol gelöst. Auf Wasserzusatz fiel der Körper fast weiss aus; er wurde aus Ligroin umkrystallisirt und schmolz bei 105° C. Der Harnstoff bildet weisse Nadeln und ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin.

0,2642 Gr. Substanz lieferten
0,699 Gr. Kohlensäure und
0,2335 Gr. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0,3046 Gr. Substanz bei 20° C. und 756 mm Druck 30,5 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 72,2 %	C_{15} = 72,59%
H = 9,82%	H_{24} = 9,68%
N = 11,45%	N_2 = 11,2 %

Die Umsetzung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$CO\begin{cases}Cl \\ N(C_4H_9)_2\end{cases} + 2\,C_6H_5NH_2 =$$

$$CO\begin{cases}NH(C_6H_5) \\ N(C_4H_9)_2\end{cases} + C_6H_5NH_2.HCl$$

Diisobutyl-p-tolylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH(C_6H_4CH_3) \\ N(C_4H_9)_2\end{cases}$$

5 Gr. Diisobutylharnstoffchlorid wurden mit einer ätherischen Lösung von 5,7 Gr. p. Toluidin versetzt. Nachdem der Aether auf dem Wasserbade verdampft, wurde ein mit einem festen Körper untermischtes rothes Oel erhalten, das im Vacuum fast ganz erstarrte.

Auf porösem Thon wurde die Krystallmasse von anhaftendem Oel befreit; als dieselbe dann in Alkohol zu lösen versucht wurde, blieb ein weisser Körper ungelöst zurück, derselbe wurde abfiltrirt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Auf Wasserzusatz zum Filtrat schied sich der gesuchte Harnstoff weiss ab, mit Wasser erwärmt wurde er chlorfrei und durch Krystallisiren aus Ligroin, wobei wieder ein kleiner Theil ungelöst zurückblieb, in weissen Nadeln erhalten, die bei 109° C. schmolzen.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

0,1747 Gr. Substanz gaben
0,467 Gr. Kohlensäure und
0,1577 Gr. Wasser.

0,2654 Gr. Substanz lieferten bei 18° C. und 756 mm. Druck 25 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 72,9%	C_{16} = 73,28%
H = 10,0%	H_{26} = 9,9 %
N = 10,8%	N_2 = 10,68%

Der Diisobutyl-p-tolylharnstoff hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$CO\langle{}^{Cl}_{N(C_4H_9)_2} + 2\,C_6H_4CH_3NH_2 = CO\langle{}^{NH(C_6H_4CH_3)}_{N(C_4H_9)_2} + C_6H_4CH_3NH_2\,HCl$$

Der in Alkohol ungelöste und aus siedendem Alkohol umkrystallisirte Körper schmolz bei 259° C. Dem Schmelzpunkt zufolge wurde vermuthet, dass der symmetrische p. Ditolylharnstoff vorlag, für den die Schmelzpunkte 256° und 263° C. angegeben sind.

Die Analyse bestätigte diese Annahme:

0,1076 Gr. Substanz lieferten bei 23° C. und 757 mm. Druck 11,25 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für: $CO\langle{}^{NHC_7H_7}_{NHC_7H_7}$
N = 11,8%	N_2 = 11,6%

Die Umsetzung wird durch folgende Gleichungen dargestellt:

1. $CO\langle{}^{Cl}_{N(C_4H_9)_2} + 2\,C_6H_4CH_3NH_2 = CO\langle{}^{NH(C_6H_4CH_3)}_{N(C_4H_9)_2} + C_6H_4CH_3NH_2.HCl$

2. $CO\langle{}^{NH(C_6H_4CH_3)}_{N(C_4H_9)_2} + C_6H_4CH_3NH_2 = CO\langle{}^{NH(C_6H_4CH_3)}_{NH(C_6H_4CH_3)} + NH(C_4H_9)_2$

Die Abspaltung der Isobutylgruppen vom Molekül des Diisobutylharnstoffes war an dem Auftreten von salzsaurem Diisobutylamin leicht zu erkennen.

Diisobutyl-o-tolylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,(C_6\,H_4\,CH_3) \\ N\,(C_4\,H_9)_2 \end{cases}$$

Bei der Einwirkung von o-Toluidin auf Harnstoffchlorid machte sich eine grössere Neigung zur Bildung des symmetrischen Ditolylharnstoffes bemerkbar, als dies beim p-Toluidin der Fall war.

O-Toluidin wurde mit der berechneten Menge alkoholischen Harnstoffchlorids auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Nachdem der Alkohol verflüchtigt und die Masse im Vacuum erstarrt, wurde sie nach Beseitigung des anhaftenden Oels in Alkohol zu lösen versucht. Es blieb hierbei ein weisser Körper in verhältnissmässig erheblicher Menge ungelöst zurück; derselbe ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich selbst in siedendem Alkohol, aus welchem er in feinen Nadeln krystallisirt erhalten wurde, die bei 247° C. schmelzen. Für den o-Ditolylharnstoff sind die Schmelzpunkte 243°, 250° und 256° C. angegeben. Es hat sich also ohne Zweifel hier ebenso wie beim p-Toluidin der symmetrische Ditolylharnstoff

$$CO\begin{cases} NH\,(C_6\,H_4\,CH_3) \\ NH\,(C_6\,H_4\,CH_3) \end{cases}$$

gebildet.

Auf Wasserzusatz zum Filtrat schied sich der Diisobutyl-o-tolylharnstoff ab und wurde aus Alkohol in weissen Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 119° C. Der Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich dagegen in Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung erhielt ich aus 0,122 Gr. Substanz bei 23° C. und 756 mm. Druck 12 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
$N = 11{,}07\%$	$N_2 = 10{,}7\%$

Die Umsetzungen sind analog denen von p-Toluidin und Harnstoffchlorid.

Diisobutyl-m-Xylylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\,(C_6\,H_3\,(CH_3)_2) \\ N\,(C_4\,H_9)_2 \end{cases}$$

Zur Darstellung dieses Harnstoffes liess ich bei mässiger Wasserbadtemperatur Harnstoffchlorid auf alkoholisches m-Xylidin einwirken.

Das nach Beendigung des Prozesses im Exsikkator erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit Ligroin behandelt. Es blieb ein auch in Alkohol schwer löslicher weisser Körper zurück, der bei 250° C. noch nicht schmolz. Es war kein Zweifel, dass der symmetrische Dixylylharnstoff vorlag. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte auf diesen Körper stimmende Zahlen:

0,2435 Gr. Substanz gaben
0,677 Gr. Kohlensäure und
0,1687 Gr. Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
$C = 75{,}8\%$	$C_{17} = 76{,}1\%$
$H = 7{,}7\%$	$H_{20} = 7{,}4\%$

Das Filtrat wurde mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gewaschen und der in Lösung befindliche Harnstoff nach dem Verdunsten des Ligroins durch Oel verunreinigt erhalten. Nach Beseitigung desselben wurde er aus Ligroin umkrystallisirt und in Form weisser Nadeln erhalten, die bei 110—111° C. schmelzen.

Der Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether und Ligroin.

Bei der Analyse lieferten

0,3106 Gr. Substanz
0,8405 Gr. Kohlensäure und
0,2858 Gr. Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
C = 73,8%	C_{17} = 73,91%
H = 10,3%	H_{28} = 10, 1%

Die Umsetzung hat sich nach folgender Gleichung vollzogen:

$$CO\langle \begin{matrix} Cl \\ N(C_4H_9)_2 \end{matrix} + 2\ C_6H_3(CH_3)_2NH_2 =$$

$$CO\langle \begin{matrix} NH\,C_6H_3(CH_3)_2 \\ N(C_4H_9)_2 \end{matrix} + C_6H_3(CH_3)_2NH_2.HCl$$

Diisobutyldiphenylharnstoff.

$$CO\langle \begin{matrix} N(C_6H_5)_2 \\ N(C_4H_9)_2 \end{matrix}$$

Die Darstellung dieser Körpers war mit Schwierigkeiten verknüpft, weil eine direkte Einwirkung von Diphenylamin auf Harnstoffchlorid weder auf dem Wasserbade, noch im Schwefelsäurebad bei 150° C. erzielt wurde. Ebenso resultatlos verlief der Versuch, die Körper bei 180° C. im Einschliessrohr auf einander einwirken zu lassen.

Es wurde erwartet, dass durch den Austausch des Ammoniakwasserstoffes im Diphenylamin gegen Kalium eine derartige Steigerung der Affinitäten erfolgen, dass eine Umsetzung mit dem Harnstoffchlorid unter Bildung von Diisobutyldiphenylharnstoff stattfinden würde.

Das Diphenylaminkalium stellte ich durch Eintragen einer berechneten Menge Kalium in eine siedende Benzollösung von Diphenylamin dar und dampfte es mit einer alkoholischen Lösung einer molekularen Menge Harnstoffchlorids auf dem Wasserbade ein. Es blieb eine weisse Krystallmasse zurück,

die auf porösem Thon abgepresst wurde. Mit Wasser behandelt ging ein Theil in Lösung; der ungelöste Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und in weissen Nadeln erhalten, die bei 172° C. schmelzen. Im Filtrat wurde Chlorkalium nachgewiesen.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Die Elementaranalyse lieferte für den Diisobutyldiphenylharnstoff stimmende Zahlen:

Aus 0,2173 Gr. Substanz erhielt ich
0,6205 Gr. Kohlensäure und
0,176 Gr. Wasser.

0,2163 Gr. Substanz gaben bei 25° C. und 758 mm. Druck 17,5 cbcm. Stickstoff.

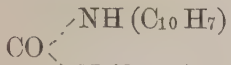
Gefunden:	Berechnet:
C = 77,87%	C_{21} = 77,78%
H = 8,97%	H_{28} = 8,64%
N = 8,93%	N_2 = 8,64%

Die Bildung des Diisobutyldiphenylharnstoffes ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$CO\begin{cases} Cl \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases} + (C_6H_5)_2NK = CO\begin{cases} N(C_6H_5)_2 \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases} + KCl$$

Durch das Auftreten der symmetrischen Harnstoffe bei der Einwirkung der monosubstituirten aromatischen Amine auf das Harnstoffchlorid wurden die Ausbeuten an den gesuchten Diisobutylharnstoffen wesentlich beeinträchtigt. Wenn es schon bei der Einwirkung von Toluidin und Xylidin überaus schwierig war, das zu den Analysen nöthige Material zu erhalten, so misslangen die Versuche den Diisobutyl-α-naphtylharnstoff zu erhalten gänzlich, da stets, wenn eine Umsetzung

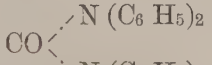
erfolgte, der Diisobutylaminrest von dem intermediär entstehenden Harnstoff



abgesprengt und durch den Rest des Naphtylamins ersetzt wurde, so dass der α-Dinaphtylharnstoff

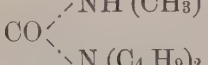
entstand, welcher sich zwischen 260 und 270° C. zersetzt.

Bei der Einwirkung von Diphenylaminkalium auf das Harnstoffchlorid konnte nur der Diisobutyldiphenylharnstoff



entstehen, weil das Diphenylaminkalium keinen Ammoniakwasserstoff mehr besitzt, der die Ergänzung des Restes N $(C_4 H_9)_2$ zu Diisobutylamin und dadurch die Bildung von Tetraphenylharnstoff hätte möglich machen können.

Methyldiisobutylharnstoff.



Beim Einleiten von Methylamin in eine ätherische Lösung von Harnstoffchlorid fand eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem Methylamin statt. Zur Vollendung der Umsetzung wurde das Gemisch 12 Stunden sich selbst überlassen. Um die vom ausgeschiedenen salzsauren Methylamin abfiltrirte Flüssigkeit chlorfrei zu erhalten, wurde dieselbe mit Wasser im Trichter geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbes chlorfreies Oel zurück, dass allen Bemühungen, es zum Krystallisiren zu bringen, widerstand.

Es siedet bei etwa 235° C.

Die Analysen gaben die erwarteten Resultate:
Aus 0,256 Gr. Substanz erhielt ich
0,603 Gr. Kohlensäure und
0,2765 Gr. Wasser.

Bei der Stickstoffbestimmung erzeugten 0,1512 Gr. Substanz bei 24,5° C. und 761 mm. Druck 20,5 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C 64,24%	C_{10} = 64,5%
H = 12,0%	H_{22} = 11,8%
N = 15,2%	N_2 = 15,0%

Die Umsetzung wird durch die Gleichung wiedergegeben:

$$CO\begin{cases}Cl\\N(C_4H_9)_2\end{cases} + 2\,CH_3NH_2 =$$

$$CO\begin{cases}NH(CH_3)\\N(C_4H_9)_2\end{cases} + CH_3NH_2.HCl$$

Aethyldiisobutylharnstoff.

$$CO\begin{cases}NH(C_2H_5)\\N(C_4H_9)_2\end{cases}$$

Beim Einleiten von Aethylamin in eine ätherische Lösung von Harnstoffchlorid ging die Umsetzung nur träge vor sich. Ich setzte deshalb zu einem Gemisch von 1 Theil Harnstoffchlorid und 5 Theilen Alkohol eine Lösung von Aethylamin in geringem Ueberschuss und erhitzte das Gemisch bis zur Verflüchtigung des Alkohols auf dem Wasserbade. Die Reaktionsprodukte wurden mit Wasser behandelt, der Harnstoff in Benzol aufgenommen und die Lösung solange mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gewaschen, bis sie nicht mehr auf Chlor reagirte. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein gelbes Oel zurück, das im Vacuum fast ganz zu einer weissen Krystallmasse erstarrte, die von anhaftendem Oel mechanisch befreit wurde. Da ein Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln nicht gelang, wurden die Krystalle geschmolzen, das

Oel wieder im Vacuum krystallisirt und die Krystalle nochmals auf porösem Thon abgepresst. Der Harnstoff schmilzt bei 44° C. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Bei der Analyse erhielt ich aus 0,1557 Gr. Substanz bei 30° C. und 760 mm. Druck 20,5 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
$N = 14{,}4\%$	$N_2 = 14{,}0\%$

Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:

$$CO\langle^{Cl}_{N(C_4H_9)_2} + 2\,C_2H_5NH_2 = CO\langle^{NH(C_2H_5)}_{N(C_4H_9)_2} + C_2H_5NH_2.HCl$$

Propyldiisobutylharnstoff.

$$CO\langle^{NH(C_3H_7)}_{N(C_4H_9)_2}$$

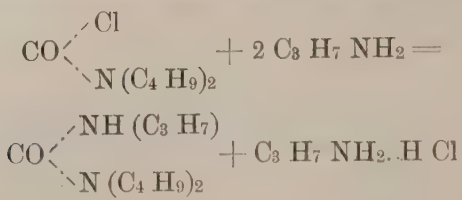
Propylamin und Harnstoffchlorid setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Wärmeentwickelung mit einander um. Während des Erkaltens erstarrte das Gemisch zu einem Krystallbrei, dem der Harnstoff mit Aether entzogen wurde. Nachdem das salzsaure Propylamin abfiltrirt, wurde das Filtrat mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein chlorfreies, gelbes Oel zurück, welches im Vacuum krystallisirte. Der Körper wurde in derselben Weise wie der vorige gereinigt, er zeigt die gleiche Löslichkeit und schmilzt bei 46° C.

Die bei der Stickstoffbestimmung erhaltene Procentzahl stimmt auf die Formel $C_{12}H_{26}N_2O$.

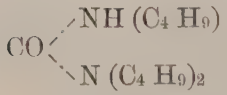
0,2637 Gr. Substanz lieferten bei 21° C. und 759 mm. Druck 31 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet;
$N = 13{,}33\%$	$N_2 = 13{,}0\%$

Die Umsetzung wird durch die Gleichung veranschaulicht:



Triisobutylharnstoff.



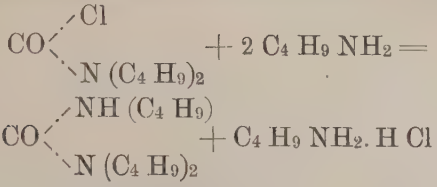
Zu einer alkoholischen Lösung von Isobutylamin wurde etwas weniger als die berechnete Menge Harnstoffchlorid zugesetzt. Das Eintreten der Reaction gab sich durch Erwärmung des Gefässes kund. Nach Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade und nach Erkalten des Rückstandes bildete die Masse einen mit Oel untermischten Krystallbrei, derselbe wurde mit Wasser behandelt und das ungelöste Oel in Benzol aufgenommen. Nachdem die Lösung durch Schütteln mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gereinigt, wurde das Benzol verdunstet, und ein chlorfreies, zähes Oel erhalten, das im Vacuum zu einer weissen, strahligen Krystallmasse erstarrte. Ich reinigte den Körper in derselben Weise wie den Aethyldiisobutylharnstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 51° C. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

0,2048 Gr. Substanz lieferten bei 22° C. und 757 mm. Druck 22,5 cbcm. Stickstoff.

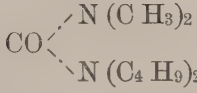
Gefunden:	Berechnet:
$N = 12{,}5\%$	$N_2 = 12{,}3\%$

Der Harnstoff ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol.

Die Umsetzung wird durch die Gleichung dargestellt:



Dimethyldiisobutylharnstoff.



Ebenso wie die primären fetten Amine wirken auch die sekundären leicht auf das Harnstoffchlorid ein.

Zu einer alkoholischen Lösung von Harnstoffchlorid wurde eine 33% Lösung von Dimethylamin in geringem Ueberschuss hinzugefügt, und das Gemisch zur Vollendung der Reaction eine Zeit lang sich selbst überlassen. Nachdem der Alkohol und das überschüssige Dimethylamin bei mässiger Wasserbadwärme verdunstet, wurde die Masse nach dem Erkalten mit Benzol behandelt, das ungelöste salzsaure Dimethylamin abfiltrirt und das schwach chlorhaltige Filtrat durch Waschen mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gereinigt. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb ein hellgelbes, auch in der Kälte ziemlich leicht bewegliches Oel zurück, das weder im Vacuum, noch in Kältemischung krystallisirte. Es siedet unzersetzt bei 218—220° C. Die Analysen lieferten gut stimmende Zahlen:

Aus 0,2264 Gr. Substanz erhielt ich
0,5458 Gr. Kohlensäure und
0,2485 Gr. Wasser.

0,2726 Gr. Substanz erzeugten bei 25° C. und 757 mm. Druck 35 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 65,72%	C_{11} = 66,0%
H = 12,2%	H_{24} = 12,0%
N = 14,3%	N_2 = 14,0%

Der Verlauf der Reaction wird durch die Gleichung veranschaulicht:

$$CO\begin{cases} Cl \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases} + 2(CH_3)_2NH$$

$$= CO\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases} + (CH_3)_2NH.HCl$$

Diaethyldiisobutylharnstoff.

$$CO\begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases}$$

Man versetzt eine alkoholische Lösung von Harnstoffchlorid mit einer Lösung von Diaethylamin in geringem Ueberschuss und erwärmt das Gemisch bis zur Verflüchtigung des Alkohols gelinde auf dem Wasserbade. Das zurückgebliebene Oel wurde in Benzol gelöst, das salzsaure Diaethylamin durch Filtriren abgesondert, und das Filtrat durch Schütteln mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gereinigt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein helles, chlorfreies Oel zurück, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es destillirt zwischen 235 und 240° C.

Eine Stickstoffbestimmung gab das erwartete Resultat:

0,273 Gr. Substanz erzeugten bei 25° C. und 758 mm. Druck 31 cbcm. Stickstoff.

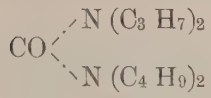
Gefunden:	Berechnet:
$N = 12{,}6\%$	$N_2 = 12{,}3\%$

Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases} Cl \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases} + 2(C_2H_5)_2NH =$$

$$CO\begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ N(C_4H_9)_2 \end{cases} + (C_2H_5)_2NH.HCl$$

Dipropyldiisobutylharnstoff.



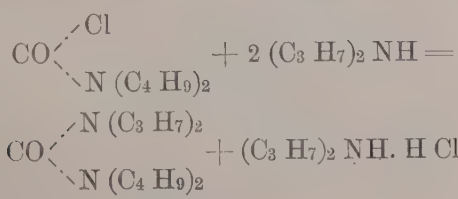
Dieser Körper ist in analoger Weise wie der Diaethyldiisobutylharnstoff durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Harnstoffchlorid mit Dipropylamin darzustellen. Da indessen Dipropylamin schwerer als Diaethylamin auf das Harnstoffchlorid einwirkt, und ein grosser Theil des niedrig siedenden Dipropylamins auf dem Wasserbade, ohne in Reaktion getreten zu sein, verdampft, so erhielt ich auch nach erneutem Hinzufügen von Dipropylamin ein noch harnstoffchloridhaltiges Produkt. Um das Verdampfen des Dipropylamins zu verhindern, erhitzte ich das Gemisch von Harnstoff und Harnstoffchlorid unter Zusatz von etwas Dipropylamin kurze Zeit im Einschlussrohr auf 100° C., nahm dann den Harnstoff in Aether auf und reinigte die Lösung nach Beseitigung des salzsauren Dipropylamins in der bekannten Weise. Nach Verdunsten des Aethers wurde ein chlorfreies, zähes, hellgelbes Oel erhalten, welches bei etwa 250° C. siedet und nicht krystallisirte.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Zusammensetzung $C_{15}H_{32}N_2O$.

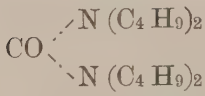
0,2948 Gr. Substanz lieferten bei 26,5° C. und 758 mm. Druck 29,5 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
$N = 11{,}2\%$	$N_2 = 10{,}9\%$

Die Umsetzung wird durch die Gleichung veranschaulicht:



Tetraisobutylharnstoff.



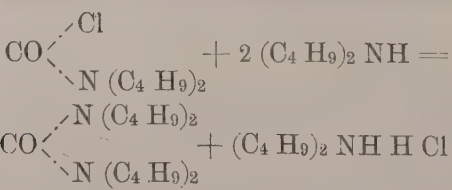
Auf dem Wasserbade wirkten Diisobutylamin und Harnstoffchlorid nicht merklich auf einander ein. Ich erhitzte deshalb beide Körper in bestimmtem Mengenverhältniss eine Stunde im Einschlussrohr auf 120° C. Nach dem Erkalten bildete der Rohrinhalt eine weisse Krystallmasse, welcher der Harnstoff mit Aether entzogen wurde. Die vom ungelösten salzsauren Diisobutylamin getrennte ätherische Lösung wurde durch Waschen mit salzsäurehaltigem und destillirtem Wasser gereinigt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein hellgelbes Oel zurück, das im Vacuum zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrte. Da der Körper aus Lösungsmitteln nicht krystallisirt, musste ich mich damit begnügen, die Krystalle durch Abpressen zu reinigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 48° C. Der Harnstoff ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

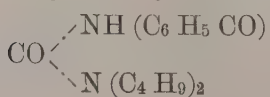
0,2613 Gr. Substanz lieferten bei 21° C. und 759,5 mm. Druck 23,5 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
$N = 10{,}2\%$	$N_2 = 9{,}8\%$

Der Harnstoff hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



Benzoyldiisobutylharnstoff.



Waren die Vereinigungen von Harnstoffchlorid und Aminbasen aus alten, anologen Fällen bekannt, so schien es von Interesse, die Reaktionsfähigkeit des Diisobutylharnstoffchlorids gegen ein Säureamid zu prüfen, da gleiche Reaktionen bisher noch nicht versucht worden sind. Dabei ergab sich, dass eine direkte Vereinigung nicht eintritt. Sämmtliche Versuche, durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf Benzamid den Benzoyldiisobutylharnstoff zu erhalten, gaben ein negatives Resultat. Weder auf dem Wasserbade, noch im Schwefelsäurebad bei 150° C., noch im Einschlussrohr bei 200° C. war die Umsetzung zu erzielen.

Da ich mich bei der Darstellung des Diisobutyldiphenylharnstoffes des Diphenylaminkaliums mit Erfolg bedient hatte, so erwartete ich auch hier eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit, wenn es gelänge, im Benzamid ein Wasserstoffatom des Ammoniakrestes durch Alkalimetall zu ersetzen.

Diese Substitution wurde durch längeres Einwirken einer berechneten Menge Natrium auf eine siedende Benzollösung von Benzamid erreicht Es entstand das in Benzol unlösliche Benzamidnatrium $C_6 H_5 CO NH Na$.[1])

Dieses Benzamidnatrium wurde in folgender Weise der Einwirkung des Harnstoffchlorids ausgesetzt:

Ich suspendirte Benzamidnatrium in siedendem Benzol und fügte eine molekulare Menge alkoholischen Harnstoffchlorids hinzu. Schon nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Luftkühler war die Umsetzung vollendet. Das in reichlicher Menge vorhandene Chlornatrium wurde abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Es blieb ein gelbes Oel zurück, das beim Erkalten schnell zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte.

Aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt, erhielt ich den Körper in Form weisser Blättchen, die bei 103° C. schmelzen.

Der Harnstoff ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

---

[1]) Gleichzeitig wurde dieser Körper auch von Curtius dargestellt. Ber. d. D. chem. Ges. XXIII. 3038.

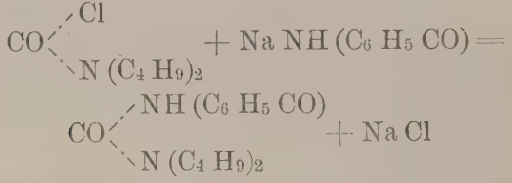
Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung.

Aus 0,2373 Gr. Substanz erhielt ich
0,6036 Gr. Kohlensäure und
0,1895 Gr. Wasser.

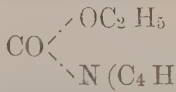
0,2776 Gr. Substanz lieferten bei 20° C. und 759 mm. Druck 25 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 69,4%	C_{16} = 69,59%
H = 8,9%	H_{24} = 8,7%
N = 10,33%	N_2 = 10,15%

Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung:



Diisobutylcarbaminsäureaethylester.



Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Natriumalkoholat mit einer molekularen Menge Harnstoffchlorid bis zur Verflüchtigung des Alkohols auf dem Wasserbade und erhält als Rückstand ein röthliches, mit Chlornatrium untermischtes Oel; dieses wurde in Aether aufgenommen, vom Kochsalz getrennt und mit Wasser gewaschen. Das nach Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Oel krystallisirt nicht, es siedet zwischen 210 und 214° C. und giebt ein farbloses Destillat.

Die Analysen gaben die erwarteten Zahlen:

0,3142 Gr. Substanz erzeugten
0,7535 Gr. Kohlensäure und
0,3337 Gr. Wasser.

Aus 0,1857 Gr. Substanz erhielt ich bei 21° C. und 760 mm. Druck 12 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:		Berechnet:	
C	65,4%	C_{11}	65,7%
H	11,77%	H_{23}	11,4%
N	= 7,38%	N	= 6,96%

Die Umsetzung ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$CO\begin{cases}Cl\\N(C_4H_9)_2\end{cases} + Na\,O\,C_2H_5 = CO\begin{cases}O\,C_2H_5\\N(C_4H_9)_2\end{cases} + Na\,Cl$$

Tetraisobutyloxamid.

$$\begin{matrix}CO\,N(C_4H_9)_2\\|\\CO\,N(C_4H_9)_2\end{matrix}$$

Zum Schluss meiner Arbeit machte ich den Versuch, das Chloratom durch Einwirkung von Kalium aus dem Molekül des Harnstoffchlorids herauszunehmen, in der Erwartung, dass nach Analogie einer Darstellungsweise von Aethan

$$\begin{matrix}CH_3J + Na\\CH_3J + Na\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix} + 2\,NaJ$$

eine Verdoppelung des Molekülrestes eintreten würde.

Diese Erwartung wurde durch den Versuch vollständig bestätigt. Die Einwirkung von Kalium auf das Harnstoffchlorid in Benzollösung war bei gewöhnlicher Temperatur nur träge, auf dem Wasserbade unter Luftkühler erhitzt, wirkten die Körper unter Ausscheidung von Chlorkalium lebhaft auf einander ein, so dass eine vollständige Umsetzung schon nach halbstündigem Erhitzen erreicht war. Das Filtrat vom abgeschiedenen Chlorkalium bildete nach Verjagen des Benzols ein Oel, welches auch nach längerem Verweilen im Vacuum nicht krystallisirte. Das Oel siedete zwischen 230 und 235° C.

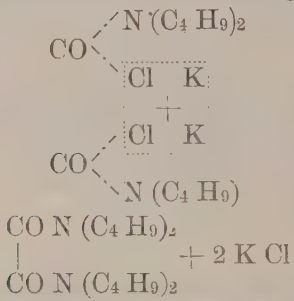
Die Resultate der Analysen genügen der Formel $C_{18}H_{36}N_2O_2$.

0,2503 Gr. Substanz erzeugten
0,6305 Gr. Kohlensäure und
0,2688 Gr. Wasser.

0,2488 Gr. Substanz gaben bei 19° C. und 758 mm. Druck 20 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
C = 68,7 %	C_{18} = 69,23 %
H = 11,9 %	H_{36} = 11,54 %
N = 9,25 %	N_2 = 8, 97 %

Der Process wird durch die Gleichung dargestellt:



Da sich die Oxamide in Amine und Oxalsäure zerlegen lassen, so erhitzte ich den Körper zu weiterem Nachweis sechs Stunden lang im Einschlussrohr mit Salzsäure auf 180° C. Beim Oeffnen des Rohres verbrannten die ausströmenden Gase mit der dem Kohlenoxyd eigenthümlichen Flamme. Im Rohrinhalt war salzsaures Diisobutylamin leicht nachzuweisen, von der Oxalsäure dagegen konnte ein deutlicher Nachweis nicht geliefert werden, weil sich dieselbe bei der hohen Temperatur in Kohlensäure und Ameisensäure und letztere wieder in Kohlenoxyd und Wasser gespalten hatte.

So erklärt sich die wenig deutliche Reaktion auf Oxalsäure einerseits, und das Auftreten von Kohlenoxyd im Rohr andererseits.

Die Untersuchungen zu vorstehender Arbeit wurden im Laboratorium des Herrn Dr. Kühn ausgeführt, dem ich an dieser Stelle danke.

Vita.

Natus sum Hermann Fabricius die XXI mensis Julii h. s. LXII in latifundio paterno, quod nominatur Friedrichswalde, patre Guilelmo, matre Carolina, e gente Schultz. Fidei addictus sum evangelicae. Disciplina et eruditione gymnasii realis Brombergensis usus, maturitatis testimonio instructus a Vahlen rectore in numerum civium Friedericiae-Guilelmae universitatis Berolinensis receptus sum. Ibi per septem semestria operam dedi chemiae et rerum naturalium.

Exercitationibus virorum praeclarissimorum v. Hofmann, Landolt, Rammelsberg interfui; praeceptores doctissimi mihi fuerunt, v. Bezhold, Fock, Gabriel v. Hofmann, Klein, König, Kundt, Tiemann, Pinner, Rammelsberg, Wesendouck, Dilthey.

Quibus omnibus optime de me meritis gratias ago maximas semperque habebo.

Thesen.

1. Der Isomorphismus ist kein Mittel zur Atomgewichtsbestimmung.
2. Die Salze der schwefligen Säure haben asymmetrische Structur.
3. Die Elemente können aus mehrfachen Gründen nicht als einfache Grundstoffe angesehen werden.